

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS DA MATEMÁTICA E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**RAPHAEL CRUZ ALVES**

OXIDAÇÃO DE DIÓIS UTILIZANDO O ÁCIDO TRIBROMOISOCIANÚRICO

RIO DE JANEIRO

2016



**Universidade Federal do Rio de Janeiro**  
**Centro de Ciências da Matemática e da Natureza**  
**Instituto de Química**

**RAPHAEL CRUZ ALVES**

**OXIDAÇÃO DE DIÓIS UTILIZANDO O ÁCIDO TRIBROMOISOCIANÚRICO**

Projeto final de curso apresentado ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico.

Orientador: Marcio Contrucci Saraiva de Mattos

Rio de Janeiro  
Agosto de 2016

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por abrir caminhos, por me dar paciência e força para superar os obstáculos durante os últimos anos;

A minha mãe e a minha avó pelo apoio e compreensão sem os quais certamente eu não teria conseguido chegar até aqui;

Ao professor Marcio Contrucci Saraiva de Mattos, pela paciência e pelos ensinamentos durante a realização deste trabalho;

Aos colegas de laboratório Vitor Simões Cardoso de Andrade, Haryadylla da Cunha Sindra, Carlos Vinícius Pinto dos Santos e Mariana Telles do Casal pela ajuda, conselhos e ensinamentos;

Aos amigos que me ajudaram de formas diversas ao longo da graduação;

Ao DQO pelo suporte analítico.

RESUMOPROJETO DE CURSO

TÍTULO: OXIDAÇÃO DE DIÓIS UTILIZANDO O ÁCIDO TRIBROMOISOCIANÚRICO

ALUNO: Raphael Cruz Alves

ORIENTADOR: Marcio Contrucci Saraiva de Mattos, DQO – Instituto de Química - UFRJ

Neste trabalho foi realizado o estudo da oxidação de dióis veiculada pelo ácido tribromoisocianúrico (TBCA). Observou-se a formação de lactonas a partir dos dióis com rendimentos na faixa de 50 – 55 %. As lactonas com anéis de seis e sete membros não foram obtidas com rendimentos expressivos. Empregou-se os substratos 1,4-butanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol e 1,2-cis-ciclohexanodimetanol.

O ácido tribromoisocianúrico mostrou-se um reagente alternativo para a síntese de lactonas, sendo seletivo na oxidação de dióis secundários e de grande economia atômica.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CG-AR – cromatografia gasosa de alta resolução

CG-EM – cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

$\delta$  – deslocamento químico

d - dubleto

m – multiplete

P.M. – peso molecular

ppm – parte por milhão

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

s – simpleto

t - tripleto

TMS - tetrametilsilano

TBCA – ácido tribromoisocianúrico

TCCA – ácido tricloroisocianúrico

$\delta$  – deslocamento químico

## SUMÁRIO

RESUMO .....	iii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	iv
ÍNDICE DE ESPECTROS.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	vi
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1.N -halo reagentes.....	1
1.2.Ácido Tribromoisocianúrico.....	1
1.3.Obtendo lactonas a partir de dióis.....	3
2. OBJETIVO.....	5
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	6
3.1.Estudo de condições reacionais.....	6
3.2.Obtenção de lactonas a partir de dióis.....	9
3.3.Análise estrutural.....	11
4. CONCLUSÕES.....	13
5. EXPERIMENTAL.....	14
5.1.Técnicas e instrumentos utilizados.....	14
5.2.1 Procedimento para preparação do TBCA.....	14
5.2.2. Procedimento para preparação da gama-butirolactona, gama-valerolactona e hexaidro-isobenzofuran-1-ona.....	15
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	18
7. ANEXOS.....	20

## ÍNDICE DE ESPECTROS

<b>Espectro 1</b> - Espectro de infravermelho da gama-valerolactona.....	22
<b>Espectro 2</b> - Espectro de RMN $^1\text{H}$ da gama-valerolactona.....	23
<b>Espectro 3</b> - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ da gama-valerolactona.....	24
<b>Espectro 4</b> - Espectro de infravermelho da gama-butirolactona.....	25
<b>Espectro 5</b> - Espectro de RMN $^1\text{H}$ da gama-butirolactona.....	26
<b>Espectro 6</b> - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ da gama-butirolactona.....	27
<b>Espectro 7</b> - Espectro de infravermelho da hexaidro-isobenzofuran-1-ona.....	28
<b>Espectro 8</b> - Espectro de RMN $^1\text{H}$ da hexaidro-isobenzofuran-1-ona.....	29
<b>Espectro 9</b> - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ da hexaidro-isobenzofuran-1-ona .....	30
<b>Espectro 10</b> - Espectro de infravermelho do TBCA.....	31

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Estudo das condições reacionais 1.....	6
Tabela 2 – Estudo das condições reacionais 2.....	7
Tabela 3 – Preparação de dióis utilizando o TBCA.....	9

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Preparação do TBCA a partir do cianurato de prata .....	2
Esquema 2 - Preparação do TBCA utilizando KBr/ Oxone® .....	2
Esquema 3 - Obtenção da gama-butirolactona por Kondo13 .....	4
Esquema 4 - Proposta mecanística para oxidação de dióis pelo TBCA .....	9
Esquema 5 - Síntese do TBCA .....	15
Esquema 6 - Preparação da gama-butirolactona, gama-valerolactona e hexaidro-isobenzofuran-1-ona utilizando o TBCA. ....	16

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas das N-halossuccinimidas (a), N-haloftalimidas (b).....	1
Figura 2 - Exemplo de lactonas de importância industrial.....	3
Figura 3 – Tricloromelamina.....	8



## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 N-halo reagentes

Entre os compostos usados como fonte de halogênios eletrofílicos as *N*-halossuccinimidas (Figura 1a) e as *N*-halofteralimidas (Figura 1b) formam uma classe importante e de grande interesse para a química orgânica sintética<sup>1</sup>. A síntese desses compostos é feita classicamente ao se reagir um sal da amida com o halogênio correspondente em meio aquoso<sup>1</sup> ou de forma menos problemática e limpa por meio do sistema  $KX/Oxone$ <sup>2</sup>.

O caráter eletrofílico do halogênio nestes compostos provém do aumento da polaridade da ligação N-X, uma vez que o nitrogênio se encontra ligado a duas carbonilas, tornando-o mais eletronegativo<sup>2</sup>. As *N*-haloimidas são sólidos estáveis, de fácil manipulação e estocagem<sup>2</sup>, mostrando-se uma alternativa promissora ao uso dos halogênios moleculares.

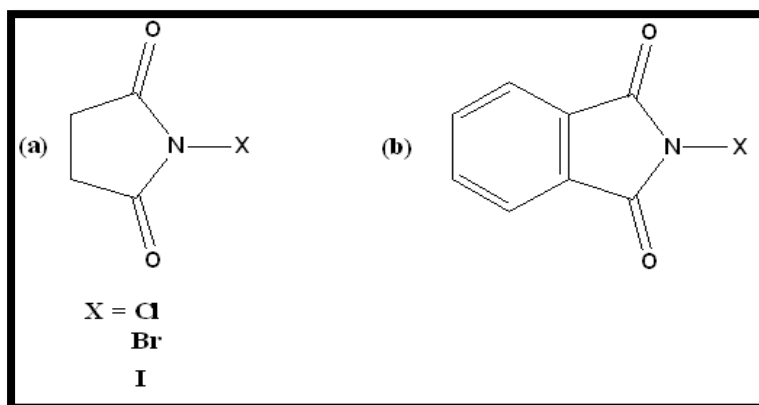
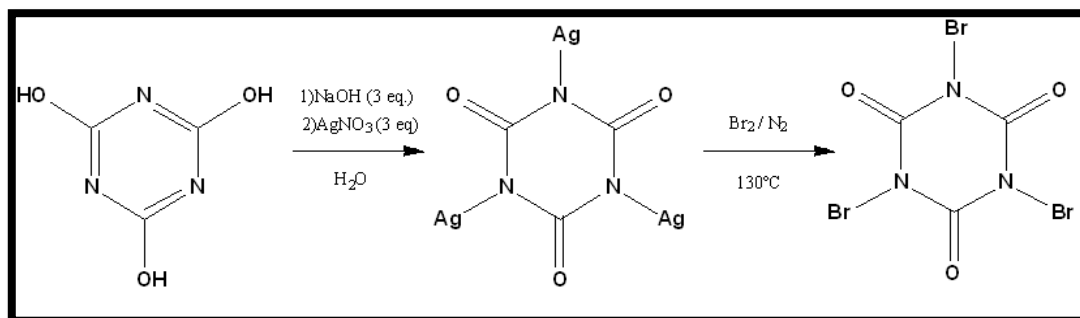


Figura 1 - Estruturas das *N*-halossuccinimidas (a), *N* halofteralimidas (b)

### 1.2 Ácido Tribromoisocianúrico

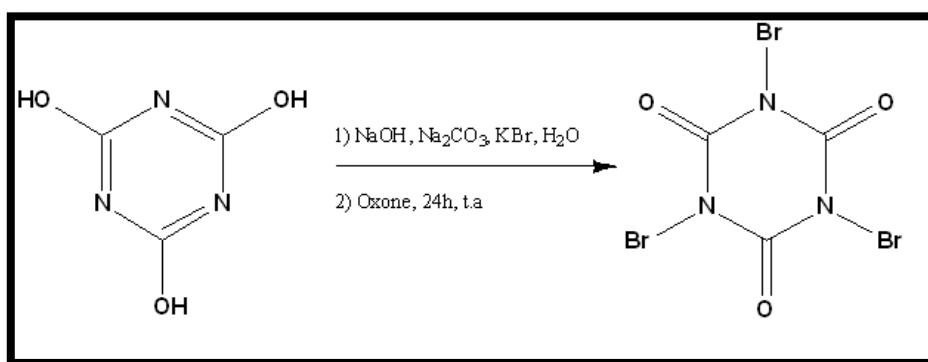
O ácido tribromoisocianúrico (1,3,5-tribromo-1,3,5-triazinano-2,4,6-triona – TBCA) é um reagente pertencente à família das *N*-bromo-amidas e foi sintetizado primeiramente por Gottardi<sup>3</sup> (Esquema 2), por meio da reação do cianurato de prata com bromo molecular a 130°C. Além da utilização de um sal caro de prata, o método torna-se inconveniente devido a formação do coproduto brometo de prata. Ambos os produtos

são insolúveis na maioria dos solventes, dificultando a separação destes compostos da mistura reacional<sup>4</sup>.



Esquema 1 - Preparação do TBCA a partir do cianurato de prata

O ácido tribromoisocianúrico pode ser sintetizado alternativamente pelo sistema KBr/ Oxone<sup>®</sup> (Esquema 3). Este método é extremamente mais vantajoso que o método de Gottardi, visto que não há necessidade de purificação do produto além de utilizar reagentes baratos e de fácil manipulação<sup>4</sup>.



Esquema 2 Preparação do TBCA utilizando KBr/ Oxone<sup>®</sup>.

Diante de tais vantagens, diversos estudos vêm sendo realizados utilizando-se o TBCA. Dentre eles destacam-se: a coalogenação de alquenos<sup>4</sup>, bromação de arenos ativados<sup>5</sup>, dialogenação vicinal de alquenos<sup>6</sup>, etc.

### 1.3 Obtendo lactonas a partir de dióis

A síntese de lactonas é de interesse considerável tanto para a indústria química quanto para o meio acadêmico, visto que estas encontram-se de maneira abundante tanto em compostos naturais quanto sintéticos<sup>7-9</sup>.

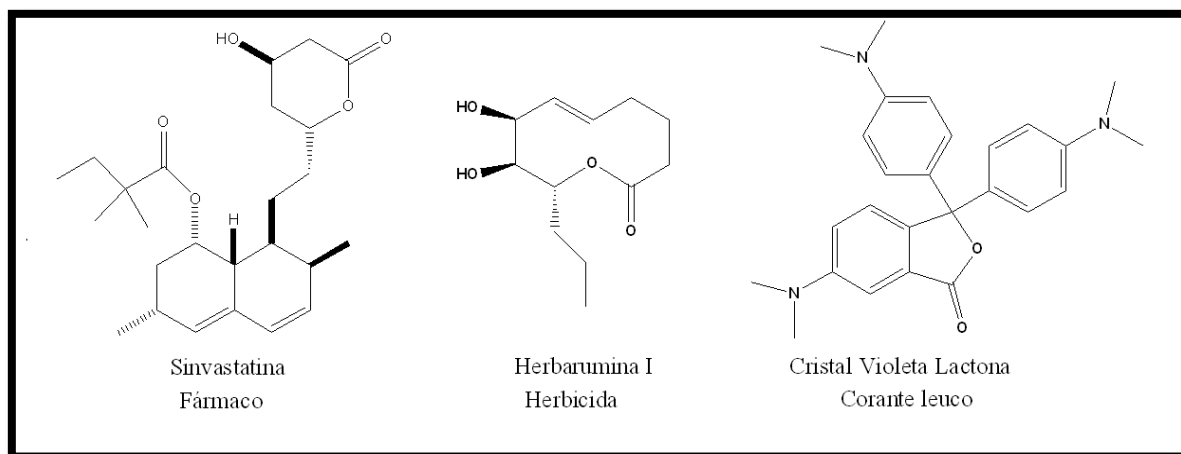
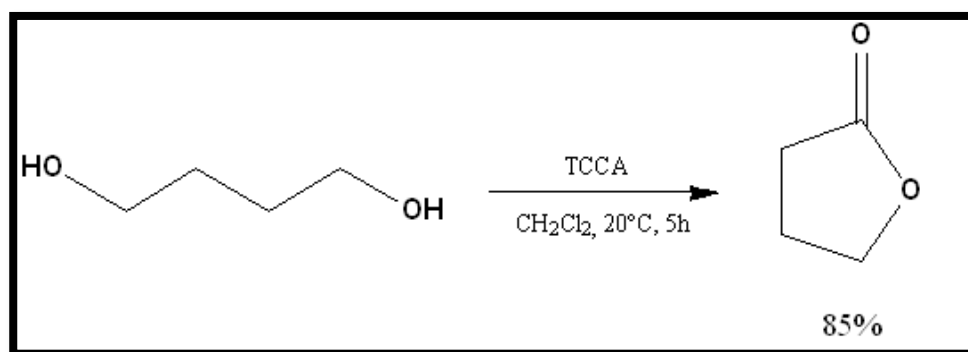


Figura 2 - Exemplo de lactonas de importância industrial

Lactonas são sintetizadas tradicionalmente a partir de  $\alpha,\omega$ -dióis utilizando-se grandes quantidades de metais, como carbonato de prata<sup>10</sup> ou compostos doadores de íon clorônio.<sup>11</sup> Entretanto, estes compostos são caros ou não estão de acordo com os preceitos da química verde.

Hirano<sup>12</sup> e colaboradores utilizaram brometo de sódio na síntese de lactonas a partir de  $\alpha,\omega$ -dióis. Entretanto, o método requer o uso de atmosfera inerte, além de alumina como catalisador.

Kondo<sup>13</sup> e colaboradores obtiveram lactonas (Esquema 4) com bons rendimentos cromatográficos (85%) por meio do ácido tricloroisocianúrico (TCCA) e de *N*-halo reagentes como a *N*-bromosuccinimida, *N*-bromoacetamida e *N,N*-diclorobenzenosulfonamida.



Esquema 3 - Obtenção da gama-butirolactona por Kondo<sup>13</sup>

## 2. OBJETIVO

Estudar a reação de oxidação de dióis utilizando-se o ácido tribromoisocianúrico.

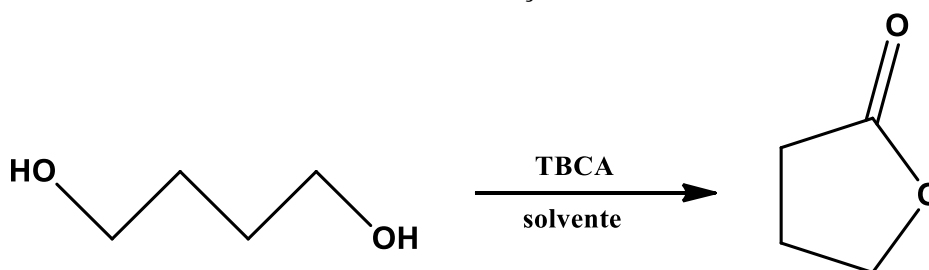
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Estudo de Condições Reacionais

Visto que o TBCA ainda não é vendido comercialmente, houve a necessidade da sua preparação<sup>4</sup>. Portanto, empregou-se o sistema KBr/ Oxone<sup>®</sup> a partir da reação do ácido cianúrico (50 mmol) com NaOH (150 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (75 mmol), KBr (150 mmol) e Oxone<sup>®</sup> (150 mmol) em água.

Para iniciar os estudos da reação do TBCA com dióis realizou-se reações para otimizá-la. O 1,4-butanodiol foi escolhido como reagente-teste (Tabela 1) e tanto o tempo quanto a estequiometria da reação foram fixados e os resultados foram analisados por CG-EM. As estequiometrias empregadas são explicadas por meio da proposta mecanística apresentada no Esquema 5.

Tabela 1 - Estudo das condições reacionais 1



Entrada	Condição	Solvente	Tempo (h)	Proporção <sup>a</sup>	Conversão <sup>b</sup> (%)
1	T.A	AcOEt	5	2,0 : 1,33	0
2	Refluxo	AcOEt	5	2,0 : 1,33	0
3	T.A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5	2,0 : 1,33	88
4	Refluxo	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5	2,0 : 1,33	88
5	T.A	CH <sub>3</sub> CN	5	2,0 : 1,33	97
6	Refluxo	CH <sub>3</sub> CN	5	2,0 : 1,33	97

<sup>a</sup> Proporção mmolar diol : TBCA

<sup>b</sup> Determinada por CG-EM

Na reação em AcOEt como solvente (Entrada 1) não foi observada a formação da gama-butirolactona após 5 horas de reação a temperatura ambiente. Uma nova reação foi realizada com refluxo (Entrada 2) e mesmo após 5 horas de aquecimento não houve formação de produto, indicando que o solvente não é adequado para a reação.

Ao se realizar a reação em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Entrada 3) observou-se um aumento considerável na conversão, não sendo esta alterada pela adição de refluxo (Entrada 4). Um aumento ainda mais significativo foi observado ao se realizar a reação em  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Entrada 5), também não havendo alteração na conversão após adição de refluxo. Portanto, o solvente acetonitrila foi o que apresentou melhor resposta, sendo este utilizado nas reações posteriores.

O tempo de reação também foi avaliado (Tabela 2). Para isso, retirou-se alíquotas da reação em intervalos de 1 hora. Para finalizar a reação adicionou-se a cada alíquota uma pequena quantidade de bissulfito de sódio. A mistura foi filtrada em algodão, diluída e a conversão determinada por CG-EM.]

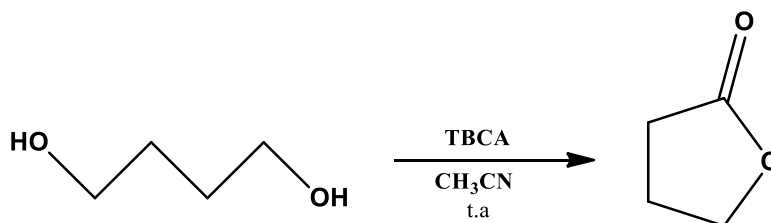


Tabela 2 - Estudo das condições reacionais 2

Entrada	Tempo (h)	Conversão (%)
1	1	30
2	2	55
3	3	83
4	4	97
5	5	97

Com base nos resultados apresentados na Tabela 2, concluiu-se que após 4 horas de reação a conversão não sofreu mais alteração. Portanto, as reações posteriores foram realizadas no tempo otimizado de 4 horas. Assim, as condições ótimas de reação foram:

2 mmoles de diol, 1,33 mmoles de TBCA em acetonitrila a temperatura ambiente por 4 horas.

A literatura<sup>14</sup> fornece uma proposta de mecanismo para a oxidação de dióis utilizando-se como reagente a triclormelamina (Figura 2). Uma proposta de intermediários de reação similar é apresentada (Esquema 5) para a reação de lactonização promovida pelo TBCA.

Analisando-se o mecanismo proposto, nota-se que apenas dois dos três bromos da molécula de TBCA são necessários para realizar a lactonização. Portanto, o mecanismo sugere uma relação estequiométrica diol (1,0) : TBCA (2/3).

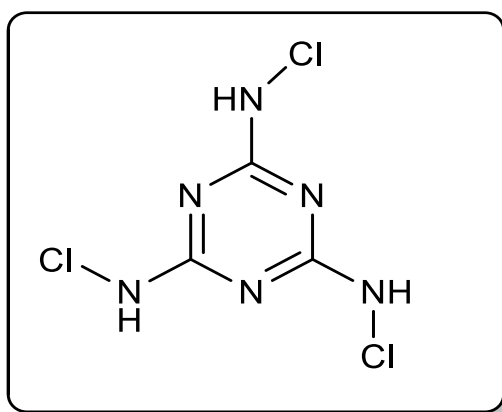


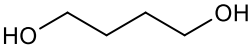
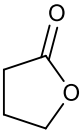
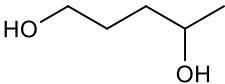
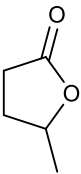
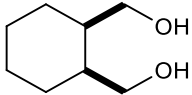
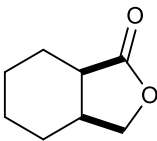
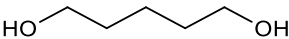
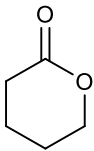
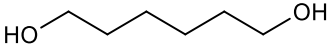
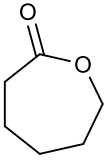
Figura 3 – Triclormelamina



### 3.2 Obtenção de lactonas a partir de dióis

As reações foram realizadas a temperatura ambiente com 5 mmol do substrato, 3,33 mmol de TBCA e 6,66 mmol de piridina em 20 mL de acetonitrila. A piridina foi adicionada ao meio reacional com a finalidade de evitar a formação de furanos devido a acidez do meio<sup>15</sup>. Os resultados obtidos da reação destes dióis com o TBCA encontram-se listados na Tabela 3.

Tabela 3 – Preparação de dióis utilizando o TBCA

Substrato	Produto	Rendimento (%)
		53
		55
		50
		-
		-

As análises por CG-AR, RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  detectaram somente um produto nas reações, exceto com os substratos 1,5-pentanodiol e 1,6-hexanodiol. Os coprodutos formados ao se utilizar estes dióis não puderam ser identificados devido a perdas no processo de isolamento. Entretanto, os espectros de infravermelho, RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  do produto impuro dessas reações, embora com diversos sinais e bastante diluídos, indicam que há a formação da delta-valerolactona (anel de 6 membros) e da caprolactona (anel de 7 membros).

O maior problema encontrado no isolamento dos produtos ocorreu durante a remoção do solvente de extração. Kondo (Esquema 4) remove o solvente da reação, utilizado no presente trabalho como solvente de extração, por meio de pressão reduzida.

Entretanto, ao se utilizar tal procedimento o rendimento da reação mostrou-se desprezível, exceto para o produto hexaidro-isobenzofuran-1-ona. Uma vez que as lactonas formadas possuem peso molecular muito baixo, levantou-se a hipótese de que estas poderiam estar sendo arrastadas pelo solvente na remoção por pressão reduzida. Para testar tal hipótese, pesou-se 0,1g de um padrão de gama-butirolactona em um balão, adicionou-se 5 ml do solvente e em seguida realizou-se a remoção deste pelo método descrito. Novamente obteve-se uma quantidade desprezível de lactona, indicando que a hipótese levantada estava correta. Diante deste problema optou-se pela remoção do solvente por destilação fracionada, o que reduziu as perdas dos produtos gama-butirolactona e gama-valerolactona, mas não surtiu efeito nas reações de síntese da delta-valerolactona e caprolactona.

No caso da reação com o 1,4-pentanodiol, a oxidação com TBCA se mostrou seletiva a dióis primários, visto que nenhum produto proveniente da oxidação da hidroxila do carbono secundário foi encontrado.

A fim de verificar a viabilidade da síntese em grandes quantidades, aumentou-se a escala da reação de 5 mmol para 25 mmol utilizando-se como substrato o cis-1,2-ciclohexanodimetanol. A reação respondeu bem ao aumento de escala obtendo-se a lactona correspondente com o rendimento esperado de 50%.

### 3.3 Análise estrutural

As lactonas obtidas foram caracterizadas por RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  e infravermelho, estando seus espectros e as respectivas interpretações no Caderno de Espectros anexo. A seguir, tem-se a interpretação para os produtos gama-butirolactona, gama-valerolactona e hexaidro-isobenzofuran-1-ona.

- **Gama-butirolactona** – O espectro de infravermelho indica a sua obtenção devido à presença da banda de estiramento C=O de ésteres cíclicos em  $1770\text{ cm}^{-1}$ . Também estão presentes as bandas devido a deformação axial C-C(=O)-O ( $1170\text{ cm}^{-1}$ ) e O-C-C ( $1037\text{ cm}^{-1}$ ). No espectro de RMN  $^1\text{H}$  observa-se um multipeto em 2,23 ppm referente aos hidrogênios vizinhos aos dois metilenos ( $-\text{H}_2\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-$ ). Em 2,45 ppm observa-se um tripleto referente aos dois hidrogênios próximos a carbonila ( $-\text{H}_2\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CO}-$ ). Em 4,31 ppm observa-se outro tripleto referente aos dois hidrogênios próximos ao oxigênio ( $-\text{H}_2\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}-$ ). No espectro de

RMN  $^{13}\text{C}$  observa-se o sinal do carbono carbonílico em 177,40 ppm. Em seguida observa-se o sinal do carbono da ligação (-C-O-) em 68,11 ppm. O carbono da ligação (-CH<sub>2</sub>-CO-) é observado em 27,30 ppm e o carbono da ligação (-H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) em 21,67 ppm.

- **Gama-valerolactona** – O espectro de infravermelho indica a sua obtenção devido à presença da banda de estiramento C=O de ésteres cíclicos em 1772  $\text{cm}^{-1}$ . Também estão presentes as bandas devido a deformação axial C-C(=O)-O (1174  $\text{cm}^{-1}$ ) e O-C-C (1056  $\text{cm}^{-1}$ ). No espectro de RMN  $^1\text{H}$  observa-se um duplete em 1,40 ppm correspondente aos hidrogênios do grupamento metila. Em seguida um multiplete de 1,74–1,88 ppm referente a um dos hidrogênios beta à carbonila e outro multiplete em 2,29-2,40 ppm referente ao outro hidrogênio. Observa-se um multiplete em 2,49-2,56 ppm referente aos hidrogênios da ligação (-H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>-CO-). Também se observa um multiplete referente ao hidrogênio do grupo metino em 4,56-4,69 ppm. No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  observa-se o sinal do carbono carbonílico em 176,89 ppm. Em seguida observa-se o sinal do carbono referente ao grupo metino em 76,86 ppm (Entre os sinais do  $\text{CDCl}_3$ ). Observa-se também o sinal referente ao carbono alfa à carbonila em 29,22 ppm e o sinal do carbono beta à carbonila em 28,63 ppm. O sinal do carbono da metila é observado em 20,58 ppm.
- **Hexaidro-isobenzofuran-1-ona** – O espectro de infravermelho indica a sua obtenção devido à presença da banda de estiramento C=O de ésteres cíclicos em 1767  $\text{cm}^{-1}$ . Também estão presentes as bandas devido a deformação axial C-C(=O)-O (1175  $\text{cm}^{-1}$ ) e O-C-C (1036  $\text{cm}^{-1}$ ). No espectro de RMN  $^1\text{H}$  observa-se dois duplos dupletos em 4,12-4,17 ppm e 3,88-3,91 ppm referentes a cada hidrogênio da ligação (-CH<sub>2</sub>-O-). Também se observa dois multipletos em 2,60 ppm e 2,43 ppm referentes, respectivamente, ao grupo metino alfa e ao grupo metino beta à carbonila. Em seguida observa-se dois multipletos em 1,98-2,07 e 1,77-1,79 ppm referentes aos hidrogênios do metileno beta à carbonila. De 1,14-1,60 ppm observa-se 2 multipletos referentes aos hidrogênios dos metilenos restantes. No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  observa-se o sinal referente ao carbono da carbonila em 178,03 ppm. Em seguida o sinal do carbono metilênico do anel de 5 mem-

bro em 71,27 ppm. Os sinais dos grupos metino alfa e beta à carbonila encontram-se respectivamente em 38,96 e 34,89 ppm. Em 26,69 ppm se observa o sinal do metileno beta à carbonila. Em 22,93 ppm encontra-se o sinal do metileno vizinho ao metino beta à carbonila. Os carbonos gama e delta à carbonila são observados respectivamente em 22,42 e 22,03 ppm.

Os espectros de infravermelho da gama-valerolactona e da Hexaidroisobenzofuran-1-ona apresentaram bandas característica de ligação O-H em torno de  $3500\text{ cm}^{-1}$ . O aparecimento dessas bandas possivelmente deve-se a erros na aquisição dos espectros, visto que tanto o RMN  $^{13}\text{C}$  quanto o RMN  $^1\text{H}$  não indicam a presença de resquícios do diol de partida ou água.

#### 4. CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou que é possível a lactonização de dióis utilizando-se o ácido tribromoisocianúrico, tornando este reagente uma alternativa aos métodos clássicos de obtenção de lactonas.

## 5. EXPERIMENTAL

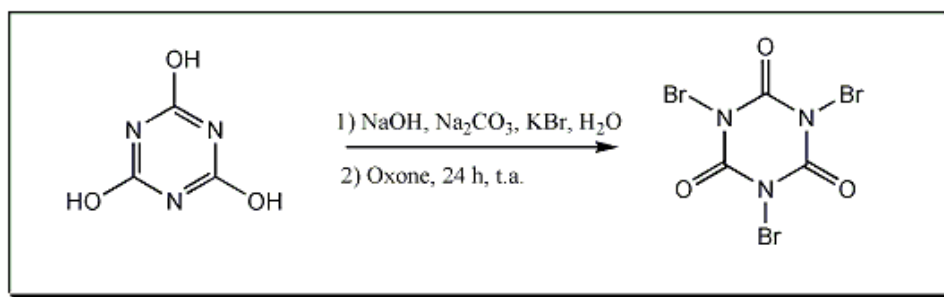
### 5.1 Técnicas e instrumentos utilizados

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrômetro Nicolet6700-FTIR, Filme. Os valores das bandas de absorção são descritos em número de onda  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ ) foram obtidos em um equipamento Bruker AC-200, sendo empregada frequência de 300 MHz. Utilizou-se tetrametilsilano (TMS) como referência interna e clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como solvente. Os valores de deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram descritos em unidades adimensionais que representam parte por milhão (ppm) da frequência aplicada. As constantes de acoplamento ( $J$ ) foram expressas em Hertz (Hz). As áreas relativas foram obtidas por integração eletrônica e a multiplicidade dos sinais representada por: s (simpleto), d (duplete), t (triplete), dd (duplo duplete), e m (multiplete).

### Preparações

#### 5.2.1. Procedimento para preparação do TBCA



Esquema 5- Síntese do TBCA

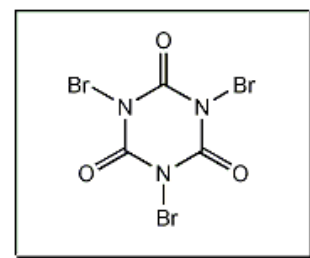
Em um béquer de 2L foram adicionados 150 mmol (6g) de NaOH, 75 mmol (8g) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 50 mmol (6,45g) de ácido cianúrico e 150 mmol (17,8g) de KBr em 720 mL de água. A solução foi resfriada em banho de gelo e, em seguida, adicionou-se lentamente uma solução contendo 150 mmol (92,1g) de Oxone<sup>®</sup> em 600 mL de água, atra-

vés de um funil de adição. O meio reacional foi mantido sob agitação durante 24 horas. O produto foi filtrado a vácuo e lavado com água gelada.

### Ácido tribromoisocianúrico

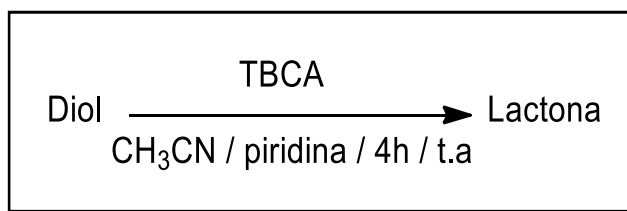
P.M.: 365,76 g/ mol

Rendimento: 72%



IV (KBr) : 1740, 1725, 1660, 1626, 1481, 1405, 1332, 1197, 1144, 1051, 736, 717  $\text{cm}^{-1}$ .

### **5.2.2. Procedimento geral para preparação da gama-butirolactona, gama-valerolactona e hexaidro-isobenzofuran-1-ona.**



Esquema 6 Preparação da gama-butirolactona, gama-valerolactona e hexaidro-isobenzofuran-1-ona utilizando o TBCA.

Em um balão contendo 5 mmol do diol, 6,67 mmol (0,53 g) de piridina em 20 mL de acetonitrila, adicionou-se sob agitação 3,33 mmol (1,22g) de TBCA. Após 4 horas adicionou-se 10 mL de solução saturada de bissulfito de sódio, filtrou-se o sólido a pressão reduzida lavando o mesmo com água (2x10 mL). Em seguida transferiu-se a mistura para um funil de separação, adicionou-se 100 ml de água, agitou-se e realizou-se uma extração com diclorometano (3X 20 mL). Lavou-se a mistura extraída com 50 mL de água, separou-se a fase orgânica e realizou-se uma nova extração na água de lavagem com 10 ml de diclorometano. Juntou-se as fases orgânicas, secou-se com sulfato de sódio anidro e filtrou-se o sal. O produto foi obtido após remoção do solvente por destilação fracionada. Para a hexaidro-isobenzofuran-1-ona, removeu o solvente a pressão reduzida, realizando-se em seguida uma cromatografia em coluna com sílica gel.



Fase móvel acetato de etila/ hexano (40:60). Para obter o produto removeu-se novamente o solvente a pressão reduzida.

**gama-butirolactona**

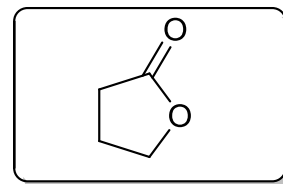
**P.M.:** 86,09 g/ mol

**Rendimento:** 53%

**IV (filme):**  $\nu$  3523,2991,2946,2917,1770,1377,1170,1037,992  $\text{cm}^{-1}$ .

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$ : 2,33 (m, 2H); 2,45(t, 2H); 4,31 (t, 2H).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$ : 21,67; 27,30;68,11;177,40.



**gama-valerolactona**

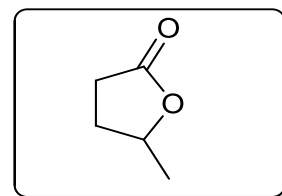
**P.M.:** 100,12 g/ mol

**Rendimento:** 55%

**IV (filme):**  $\nu$  3500, 2980, 2936, 2878, 1772, 1387, 1174, 1056, 942  $\text{cm}^{-1}$ .

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$ : 1,40 (d, 3H); 1,74-1,88 (m, 1 H); 2,29-2,40 (m, 1H); 2,49-2,56 (m, 2H); 4,56-4,69 (m, 1H).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$ : 176,89; 76,86; 29,22; 28,63; 20,58.

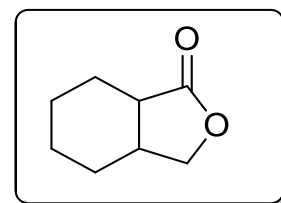


**hexaidro-isobenzofuran-1-ona**

**P.M.:** 140,18 g/ mol

**Rendimento:** 50%

**IV (filme):**  $\nu$  3503, 2990,2920,1766,1380,1174,1035, 992  $\text{cm}^{-1}$ .



**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 1,14-1,16 (m, 3H); 1,55-1,60 (m, 3H); 1,77-1,79 (m, 1H); 1,98-2,07 (m, 1H); 2,43 (m, 1H); 2,60 (m, 1H); 3,88-3,91 (dd, 1H); 4,12-4,17 (dd, 1H).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 178,03; 71,27; 38,96; 34,89; 26,69; 22,93; 22,42; 22,04.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup>DE SOUZA, S.P. L; DA SILVA, J.F.M; DE MATTOS, M.C.S; **N-halosacarinas: re-agente úteis ( e alternativos) em síntese orgânica**, Quim. Nova, Vol. 29, No. 5, 1061-1064,2006.
- <sup>2</sup>DE SOUZA, S,P. L; DA SILVA, J.F.M; DE MATTOS, M.C.S; **A green preparation of N-chloro and N-bromosaccharin**, Synth. Commun., Vol. 33, No.6, 935–2939, 2003.
- <sup>3</sup>GOTTARDI, W.; **Über die reaktion von brom mit silbercyanuraten**. Monatshefte für chemie, v. 98, p. 1613-1617, 1967.
- <sup>4</sup>DE ALMEIDA, L.S; ESTEVES,P.M; DE MATTOS, M.C.S; **Tribromoisocyanuric acid: a new reagent for regioselective cobromination of alkenes**, Synlett, v. 10, p. 1515-1518, 2006b.
- <sup>5</sup>DE ALMEIDA, L. S.; ESTEVES, P. M.; DE MATTOS, M. C. S.; **A new regioselective bromination of activated aromatic rings**. Synthesis, v. 2, p. 221 – 223, 2006a.
- <sup>6</sup>TOZETTI, S. D. F.; DE ALMEIDA, L. S.; ESTEVES, P. M.; DE MATTOS, M. C. S.; **Trihaloisocyanuric acids/ NaX: na environmentally friendly system for vicinal dihalogenation of alkenes without using molecular halogen**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 18, n. 4, p. 675-677, 2007.
- <sup>7</sup>LONGO JUNIOR, L.S.; BOMBONATO, F.I.; FERRAZ, H.M.C.; **Métodos de preparação de lactonas de anel médio**. Quim. Nova, v. 30, n. 2, 415-424,2007.
- <sup>8</sup>PINHEIRO, C.; PAROLA, A.J.; LAIA, C.A.T.; **Electrochromism of Crystal violet lactone in the presence of Fe(II)/Fe(III) redox pair**. Electrochimica Acta, v. 54, p. 5593-5597, 2009.
- <sup>9</sup>MITSUDOME, T.; NOUJIMA, A.; MIZUGAKI, T.; JISTUKAWA, K.; KANEDA, K.; **Green chemistry**, v. 11, n. 6, p. 741-896, 2009.
- <sup>10</sup>FETIZON, M.; GOLFIEN, M.; LOUIS, J.M.; **Oxydation par le carbonate d'argent sur celite-XIII**. Tetrahedron, v. 31, p. 171-176, 1975.
- <sup>11</sup>STENBERG, V.I.; PERKINS, R.J.; **Oxidation of 1,4 diol to lactones**. Journal of Organic Chemistry, v. 28, p. 323-324, 1963.
- <sup>12</sup>HIRANO, M.; YAKABE, S.; MORIMORO, T.; **Synthesis of lactones via the oxidation of  $\alpha,\omega$ -diols with sodium bromite and alumina under water free conditions**. Synthetic Communications, v. 28, p. 123-130, 1998.

<sup>13</sup>KONDO, S.; KAWASOE, S.; KUNISADA, H.; **Convenient synthesis of lactones by the reaction of diol with N-haloamides.** Synthetic Communications, v. 25, p. 719-724, 1995.

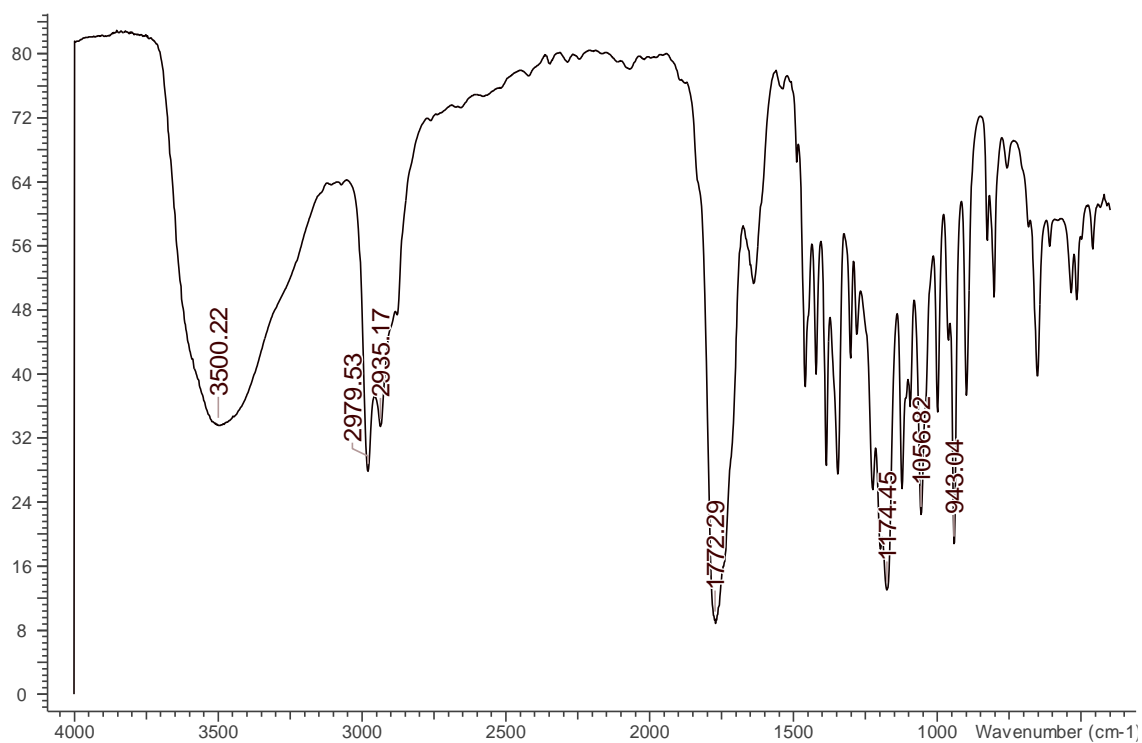
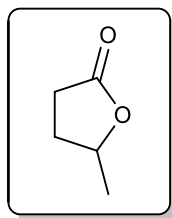
<sup>14</sup>KONDO, S.; KAWASOE, S.; KUNISADA, H.; OHIRA, M.; YUKI, Y.; **Selective oxidation of alcohols and oxidative lactonization of diols with trichloromelamine.** Journal of Organic Chemistry, v. 58, p. 5003-5004, 1993.

<sup>15</sup>SHINDE, V.M.; PATIL, G.G.; KATARIYA, A.; MAHAJAN, Y.S.; **Production of tetrahydrofuran by dehydration of 1,4-butanediol using Amberlyst-15: batch kinetics and batch reactive distillation.** Chemical Engineering and Processing, v. 95, p. 241-248, 2015.

---

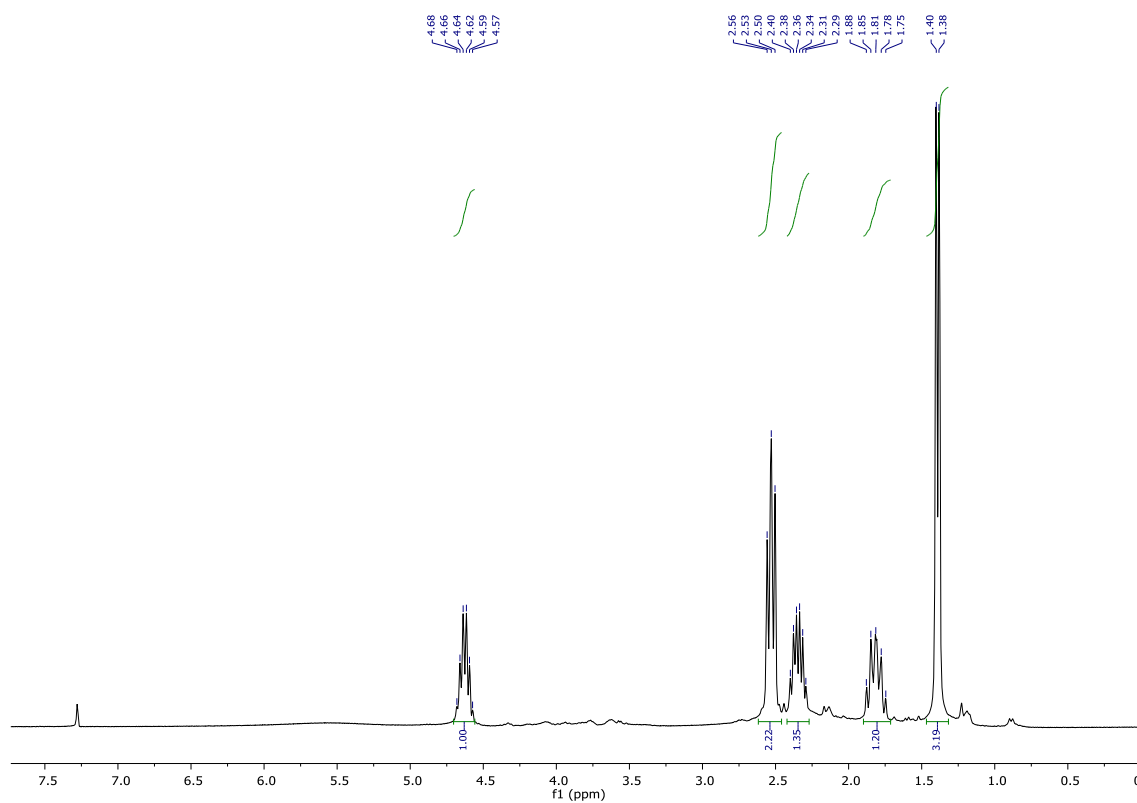
## **ANEXOS: CADERNO DE ESPECTROS**

---



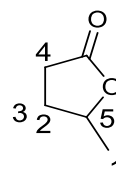
**Espectro 1** - Espectro de infravermelho da gama-valerolactona

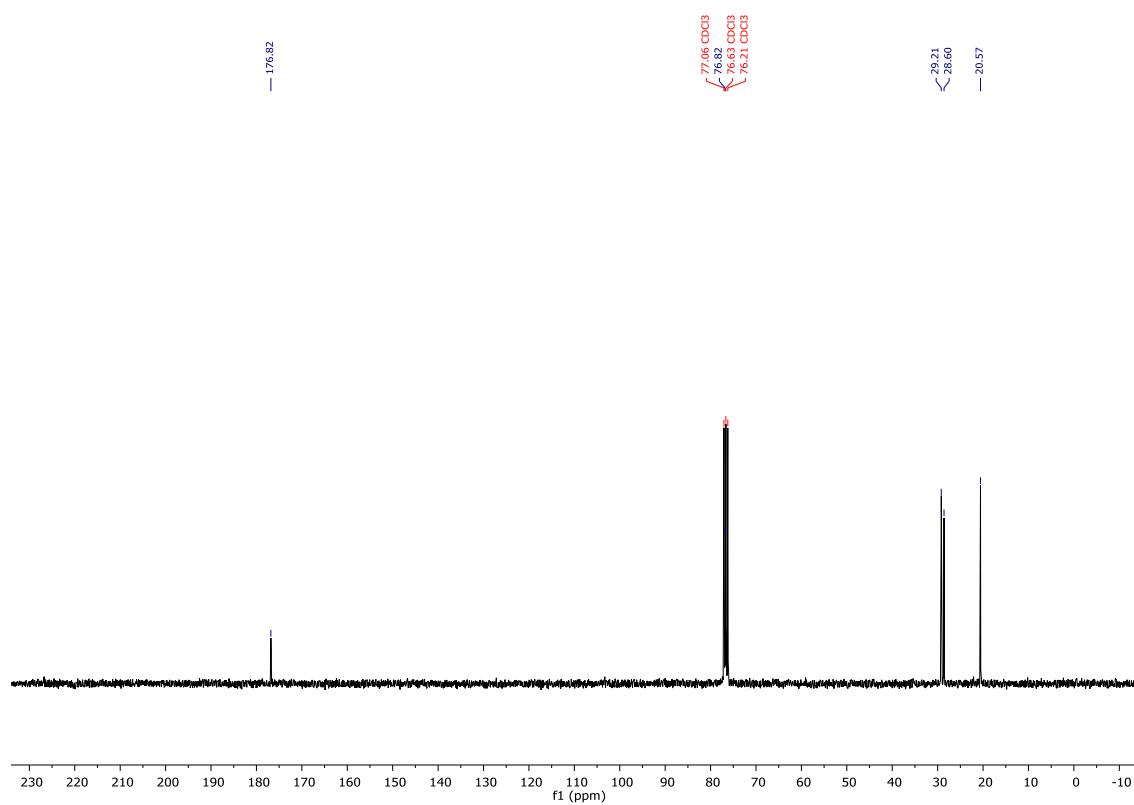
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Deformação
1772	Estiramento de C=O
1174	Vibração axial e angular de -C-C(=O)-O-
1056	Estiramento de C-O-C (simétrico e assimétrico)



**Espectro 2** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da gama-valerolactona

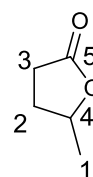
Hidrogênio	$\delta$ (ppm)
1	1,40 (d, 3H)
2	1,74-1,88 (m, 1H)
3	2,29-2,40 (m, 1H)
4	2,49-2,56 (m, 2H)
5	4,56-4,69 (m, 1H)



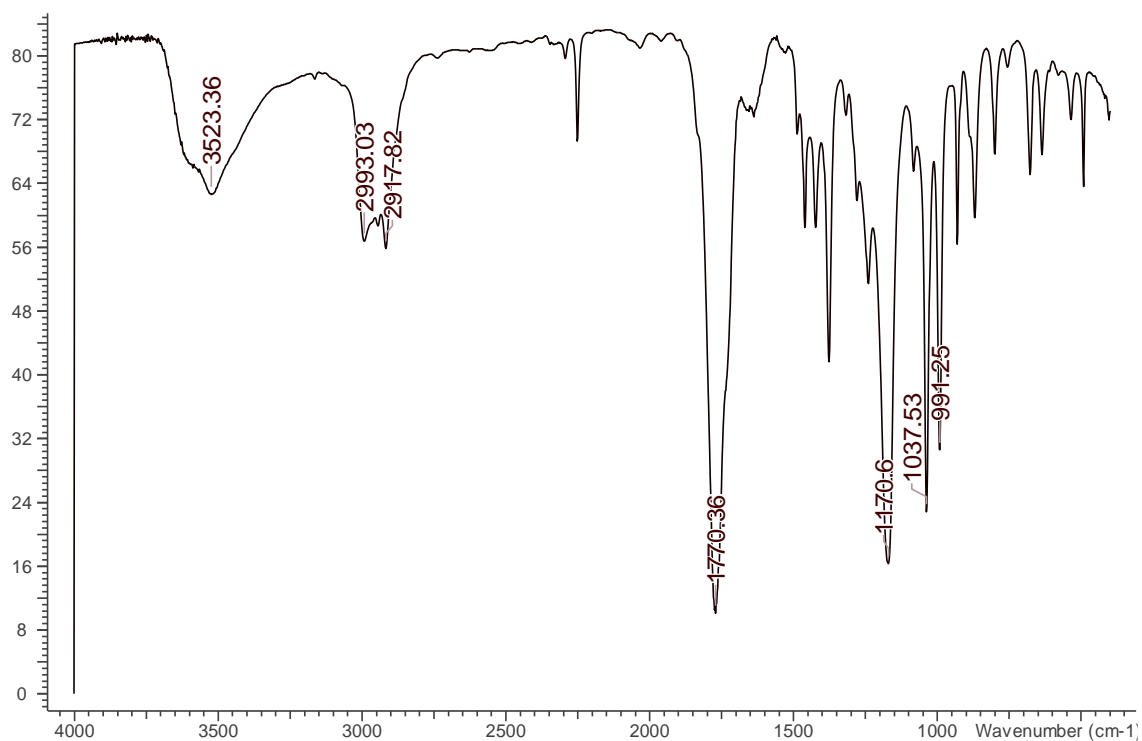
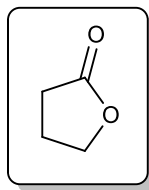


**Espectro 3** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da gama-valerolactona

Carbono	$\delta$ (ppm)
1	20,58
2	28,63
3	29,22
4	76,86
5	176,89

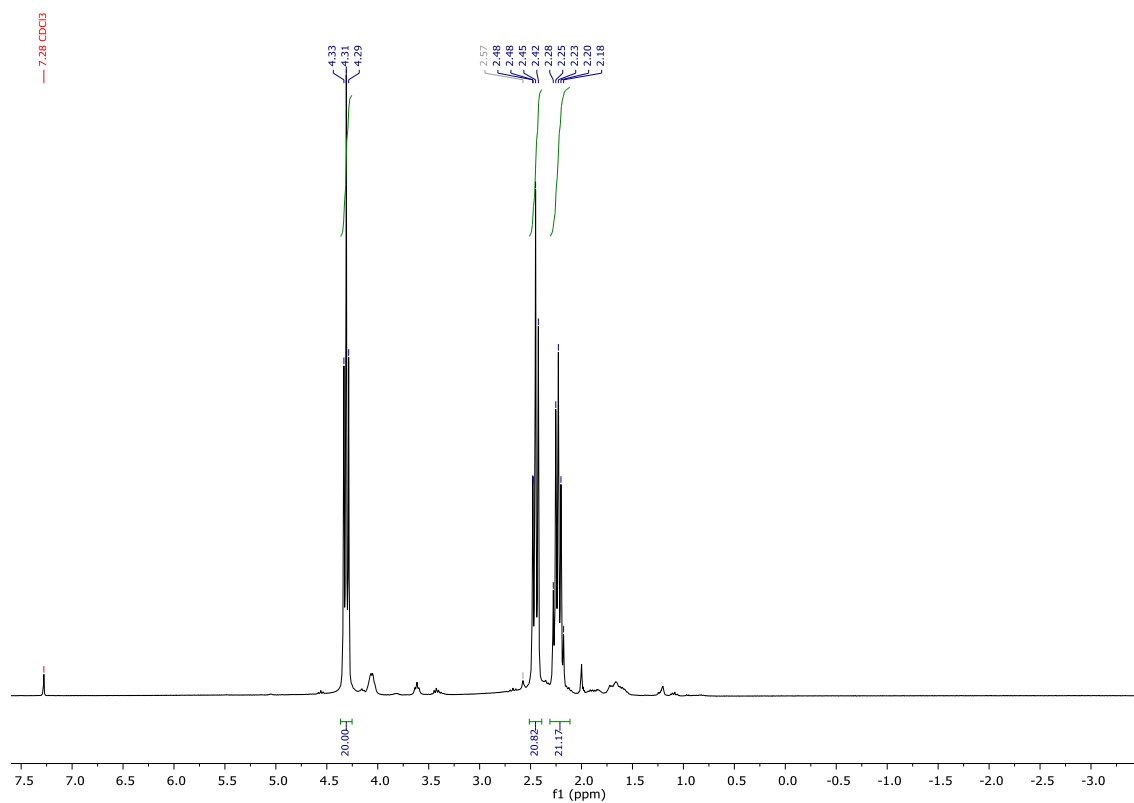




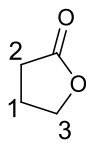


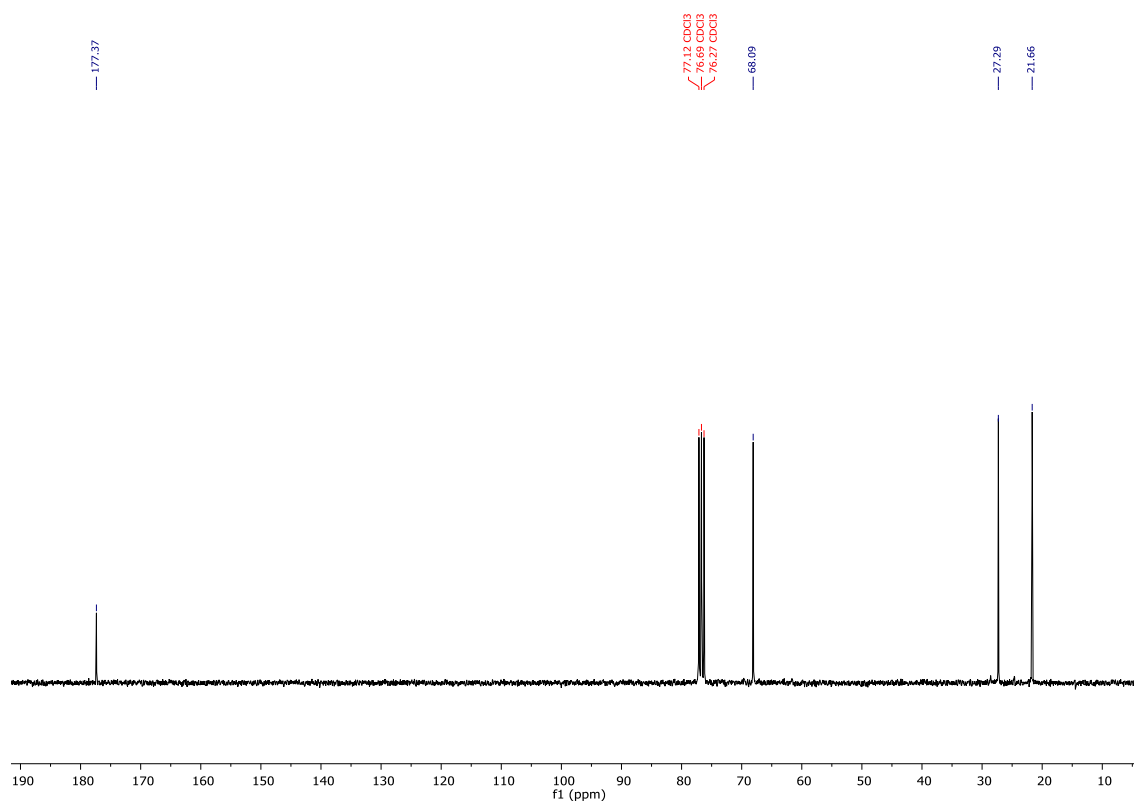
**Espectro 4** - Espectro de infravermelho da gama-butirolactona

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Deformação
1770	Estiramento de C=O
1170	Vibração axial e angular de -C-C(=O)-O-
1037	Estiramento de C-O-C (simétrico e assimétrico)

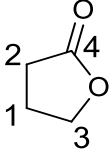


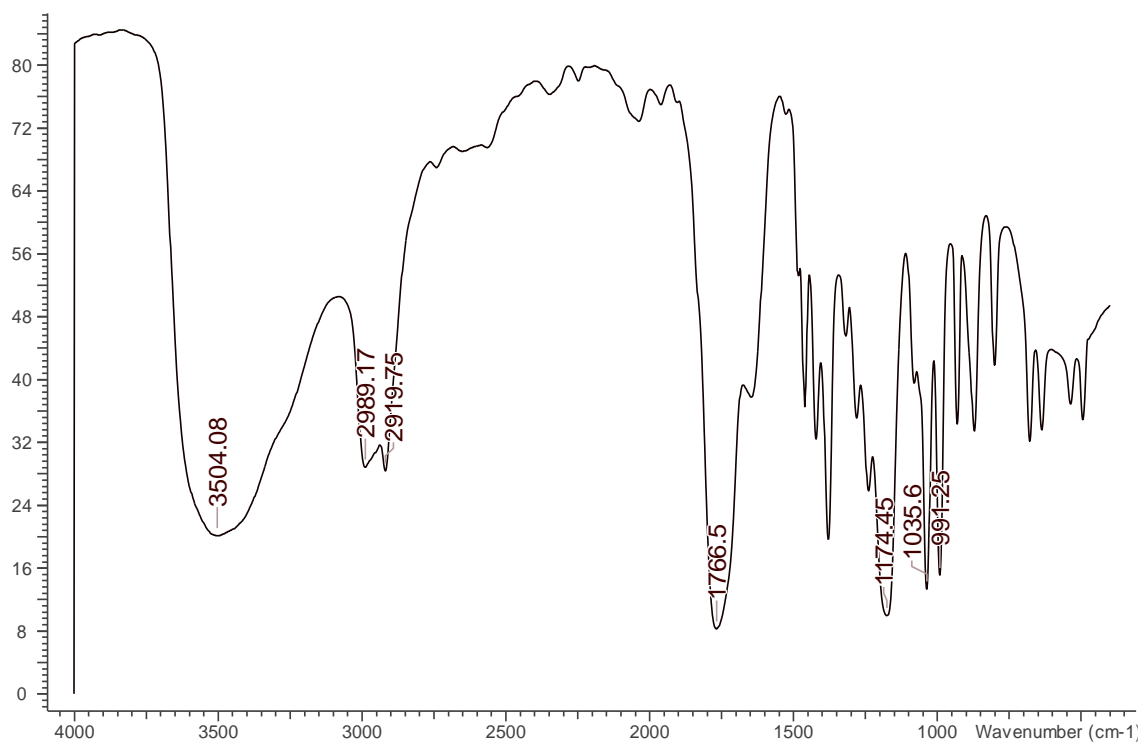
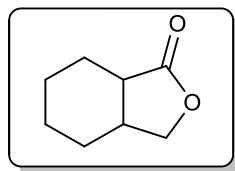
**Espectro 5** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da gama-butirolactona

Hidrogênio	$\delta$ (ppm)	
1	2,33 (m, 2H)	
2	2,45 (t, 2H)	
3	4,31 (t, 2H)	



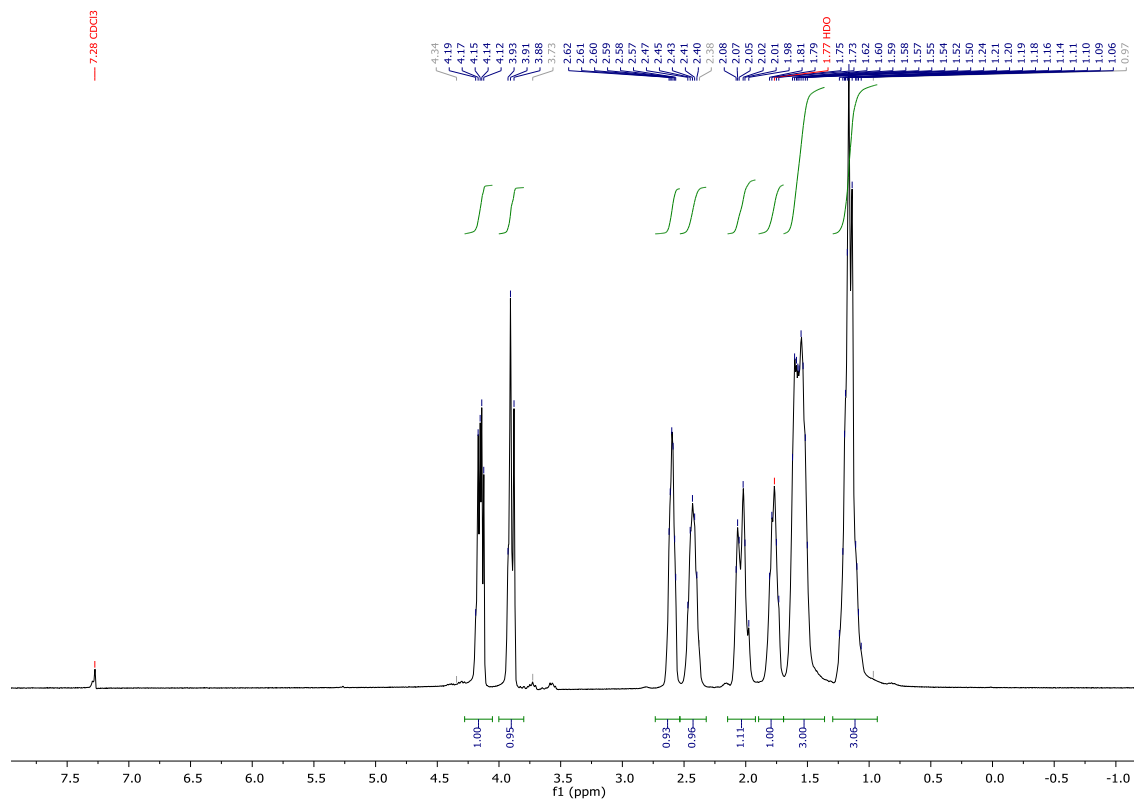
**Espectro 6** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da gama-butirolactona

Carbono	$\delta$ (ppm)	
1	21,67	
2	27,30	
3	68,11	
4	177,40	



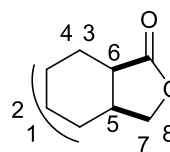
**Espectro 7** - Espectro de infravermelho da hexaidro-isobenzofuran-1-ona

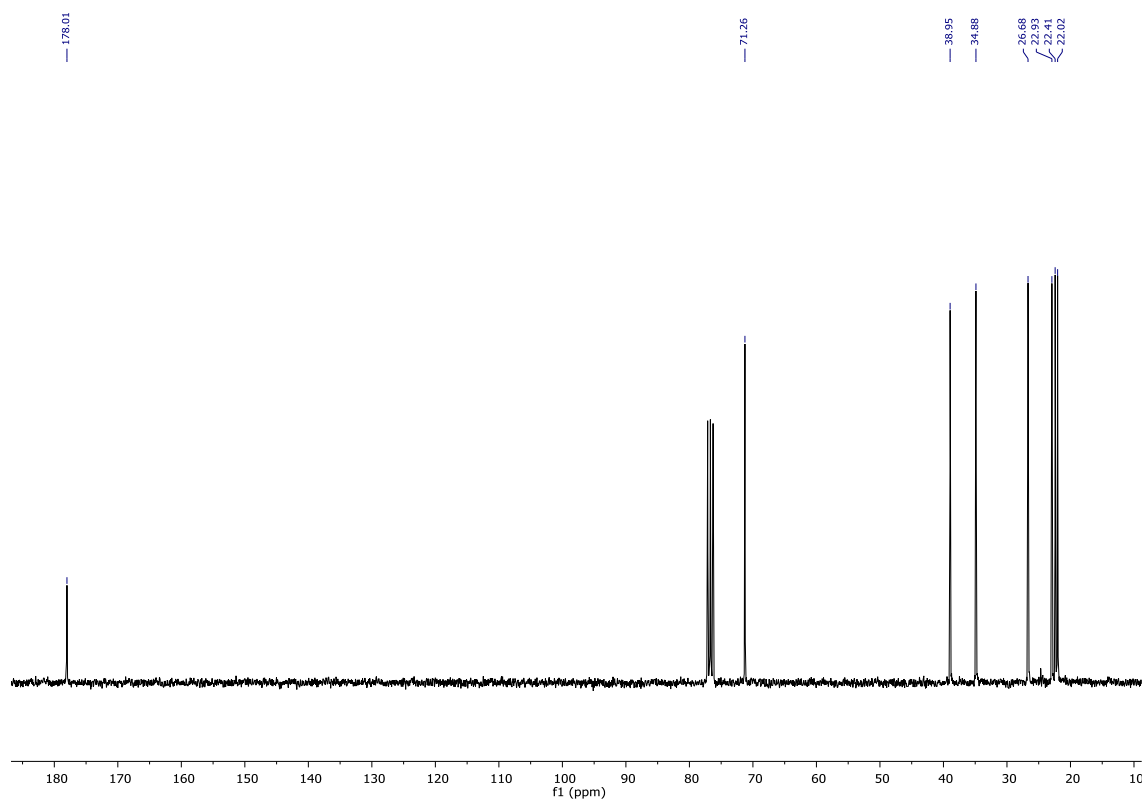
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Deformação
1766	Estiramento de C=O
1174	Vibração axial e angular de -C-C(=O)-O-
1035	Estiramento de C-O-C (simétrico e assimétrico)



**Espectro 8** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da hexaidro-isobenzofuran-1-ona

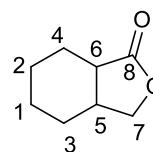
Hidrogênio	$\delta$ (ppm)
1	1,14-1,16 (m, 3H)
2	1,55-1,60 (m, 3H)
3	1,77-1,79 (m, 1H)
4	1,98-2,07 (m, 1H)
5	2,43 (m, 1H)
6	2,60 (m, 1H)
7	3,88-3,91 (dd, 1H)
8	4,12-4,17 (dd, 1H)

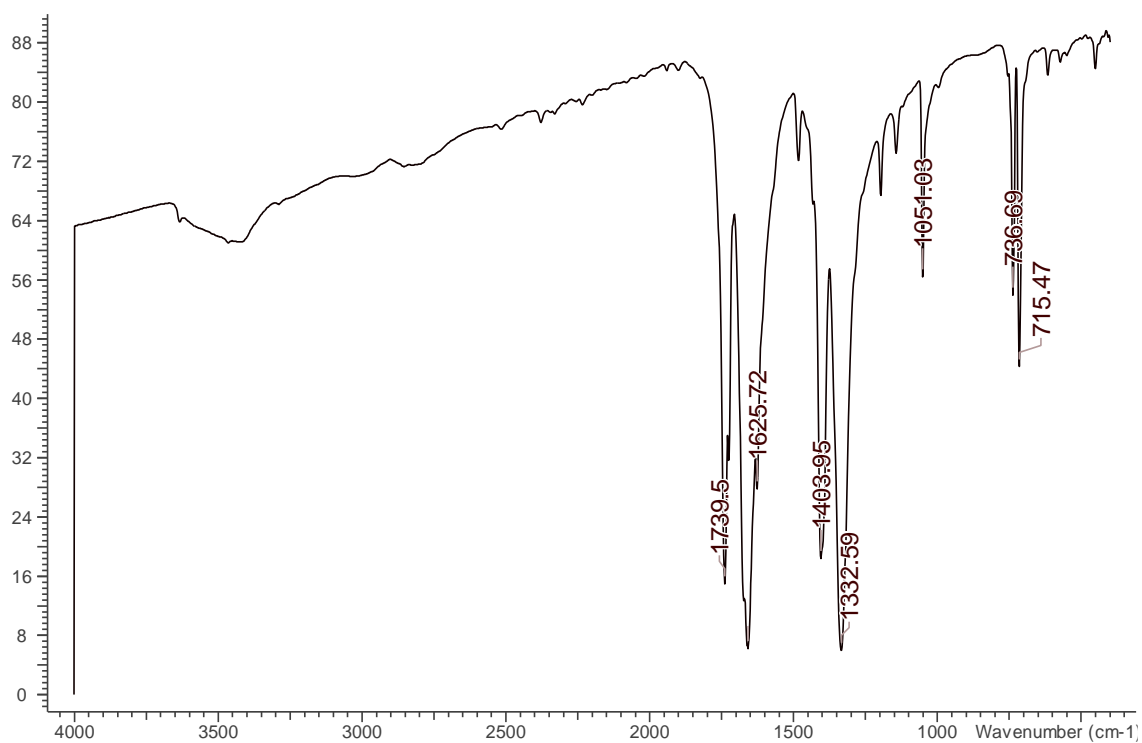
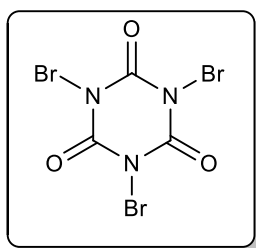




**Espectro 9** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da hexaidro-isobenzofuran-1-ona

Carbono	$\delta$ (ppm)
1	22,03
2	22,42
3	22,93
4	26,69
5	34,89
6	38,96
7	71,27
8	178,03





Espectro 10 - Espectro de infravermelho do TBCA

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Deformação
1739	Deformação axial C=O (simétrica)
1625,1659	Deformação axial C=O (assimétrica)
1051	Deformação axial N-Br (simétrica)
736,715	Deformação axial N-Br (assimétrica)